

ПРЕДЕЛ ФИЛЬТРАЦИОННО-ДИФФУЗИОННОГО ГОРЕНИЯ ПОРОШКА ТИТАНА В АЗОТЕ ПРИ НАЛИЧИИ ДЕГАЗАЦИИ

С. В. Костин, В. В. Барзыкин

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка

Экспериментально исследовано распространение фронта фильтрационно-диффузионного горения в глубь засыпки порошка титана в среде азота. Определена зависимость глубины распространения горения от высоты засыпки порошка титана и давления газообразного азота, выявлено влияние дегазирующих примесей на предел и некоторые особенности горения. Предложена модель процесса, на основе которой получена формула для оценки глубины выгорания засыпки.

В данной работе сделана попытка объяснить срыв горения порошка титана в азоте, исходя из особенностей газообмена между реагирующим порошком и окружающей средой. При горении металлических порошков в азоте и низком давлении газа в условиях естественной фильтрации [1–5] снижение скорости переноса реакционно-способного газа в зону горения при наличии теплопотерь может привести к срыву процесса [6]. Присутствие инертной газовой примеси в реакционно-способном газе или ее выделение во фронте горения из твердофазного реагента могут подавлять фильтрационное горение и переводить его в медленный макродиффузионный режим [5, 7]. Это объясняется скоплением инертной примеси в зоне реакции и уменьшением перепада давления между фронтом реакции и внешней средой. Ранее уже исследовались экспериментально [7] пределы стационарного поверхностного и спиновое режимов горения металлических порошков, прессованных в виде цилиндрических образцов с открытой поверхностью, в азоте при давлении газа менее 0,1 МПа. Показано, что уменьшение количества десорбируемого в волне горения примесного водорода понижает пределы стационарного поверхностного и спиновое режимов горения порошков металлов в азоте по давлению газообразного реагента.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования предела распространения фронта горения в глубь засыпки порошка титана в среде азота при наличии дегазации. Основной определяемый параметр — глубина распространения фронта экзотермической реакции порошка титана с

азотом. Образцы представляли собой кварцевые цилиндрические стаканчики с внутренним диаметром 16 мм и высотой 50 мм, заполненные в разной степени порошком полидисперсного титана с размером частиц менее 100 мкм. Гранулометрический состав порошка титана по фракциям следующий: менее 5 мкм — 65 %, 5 ÷ 63 мкм — 24 %, 63 ÷ 100 мкм — 11 %. Пористость засыпки составляла $\Pi = 0,7$, а высота слоя варьировалась в пределах 14 ÷ 48 мм. В опытах использовали азот марки ПНГ и аргон марки ВЧ. Установка представляла собой герметичный сосуд объемом 3 л, имевший отдельные выводы и вводы для откачивания и напуска газов. Давление в сосуде измерялось вакуумметром и манометром. Имелась возможность визуального наблюдения и фоторегистрации исследуемого процесса через прозрачные стекла. Испытуемый образец — открытый кварцевый стаканчик с засыпкой порошка титана — помещался внутри сосуда. Слой порошка титана зажигался сверху раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью, приведенной в контакт с открытой поверхностью порошка. Давление азота задавалось в диапазоне $p_N = 0,05 \div 0,4$ МПа и по мере расхода азота поддерживалось путем дополнительного напуска необходимого количества газа. Проводилась фоторегистрация процесса горения, образцы измеряли и взвешивали до и после опытов.

Состав газов, образующихся при прогреве порошка титана в кварцевой ампуле при температуре 1500 К, определялся масс-спектрометрическим методом. При нормальных условиях газовая смесь содержит 98,86 % водорода, 0,5 % CO_2 , 0,5 % CO и менее 0,2 % других газов. Регистрировалось также выделе-

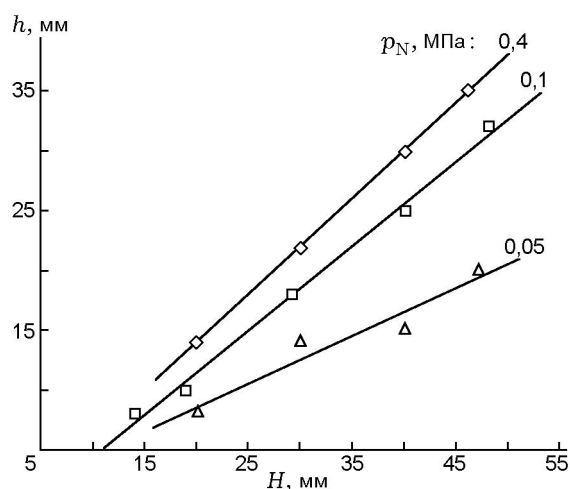


Рис. 1. Зависимость глубины распространения фронта горения порошка титана от высоты засыпки при различных давлениях азота: точки — эксперимент, линии — обработка данных операторами функции регрессии

ние воды, что можно объяснить как наличием адсорбированной влаги на частичках титана, так и ее образованием из примесного водорода и кислорода. Методом восстановительного плавления в токе инертного газа определено общее количество кислорода в исходном порошке титана — 0,39 %. Количество выделившегося при дегазации водорода составило 0,1 % массы исходного порошка.

Экспериментально установлено, что горение засыпки порошка титана в кварцевом стаканчике затухает, не достигнув дна стаканчика. Режим горения послойный. Осмотр сгоревших образцов показал, что поверхность раздела сгоревшей и недогоревшей частей образца плоская или слегка выпуклая; при диаметре образца 16 мм высота сферического сегмента, ограниченного поверхностью потухшего фронта горения, не превышала 2 мм. При $p_N \leq 0,1$ МПа продукт горения имеет вид спеченных серо-желтых порошинок практически без изменения структуры исходного образца, а при $p_N > 0,1$ МПа — ячеистую структуру с пустотами, характерный размер которых существенно больше размера исходных частиц титана. Размер образца до и после горения одинаков. Глубина распространения фронта экзотермической реакции азотирования титана увеличивается с увеличением высоты засыпки порошка. Прирост массы, приходящийся на единицу массы сгоревшей части порошка титана,

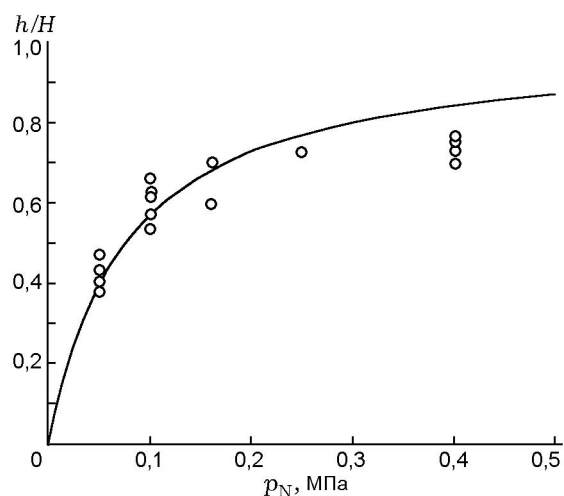


Рис. 2. Зависимость относительной глубины распространения фронта горения от давления азота:

точки — эксперимент, линия — расчет

не зависит от высоты засыпки, но увеличивается с ростом давления азота и составляет $14 \div 16$ % при $p_N = 0,05 \div 0,4$ МПа. Таким значениям поглощения азота соответствуют температуры горения $3000 \div 3200$ К [8].

На рис. 1 представлена зависимость глубины распространения фронта горения титанового порошка (h) от высоты слоя засыпки (H). Точками отмечены экспериментальные данные, а линии — результат обработки этих данных операторами функции регрессии. Очевиден линейный характер рассматриваемой зависимости. С учетом этого результаты исследования зависимости глубины распространения фронта азотирования титана от давления целесообразно рассмотреть в координатах $h/H - p$ (рис. 2). Как видно из рисунка, с ростом давления азота асимптотически нарастает глубина распространения фронта горения.

Масс-спектрометрические исследования и данные определения методом восстановительного плавления недогоревшей части засыпки показали, что в ней увеличивается содержание водорода и общего кислорода. Причем с погрешностью менее 10 % увеличение содержания водорода в недогоревшей части засыпки равно отношению высоты засыпки к ее недогоревшей части, т. е. в нее перешел почти весь водород сгоревшей части образца. Рост концентрации кислорода менее значителен: в исходном порошке общее количество кислорода со-

ставляло 0,39 %, в недогоревшей части засыпки высотой 40 мм при $p_N = 0,1$ МПа — 0,50 % и при $p_N = 0,4$ МПа — 0,82 %.

Полученные результаты позволяют предполагать, что причиной затухания фронта экзотермической реакции азотирования титана до достижения им дна стаканчика является снижение скорости фильтрации азота к зоне реакции. Это обусловлено уменьшением перепада давления при скоплении в зоне реакции выделившихся при дегазации примесей, которые частично поглощаются порошком недогоревшей части засыпки. Снижение скорости тепловыделения в экзотермической гетерогенной реакции при наличии теплопотерь в окружающую среду приводит к потуханию. Учитывая линейный характер зависимости $h(H)$, можно считать, что теплопотери через торцевые поверхности образца и сопротивление фильтрации азота, оказываемое слоем конденсированного продукта (полупродукта) реакции, слабо влияют на ход процесса.

Рассмотрим упрощенную модель исследуемого процесса горения. Предположим, что при прогреве поверхностного слоя засыпки во время иницирования и в начальный период формирования фронта горения расходуется значительная часть азота, первоначально содержащегося в порах порошка. Возможной дегазацией и количеством инертного в условиях опыта газа, выделившегося за это время из порошкообразного титана, пренебрегаем. Тогда в порах в зоне горения и перед ней давление газа должно падать. Возникший перепад давления между газообразным азотом окружающей среды и газом в порах вызывает спутный горению фильтрационный поток реагирующего газа [1–5]. Газ, образующийся при дегазации порошка, по мере протекания процесса скапливается в зоне относительно низкого давления перед фронтом горения, где возможно его частичное поглощение металлическим порошком [3]. Диффузионным переносом образующегося инертного газа навстречу потоку азота пренебрегаем. Чтобы удовлетворить вышеизложенным условиям, предполагается, что исходная засыпка и продукт горения достаточно хорошо газопроницаемы и высота засыпки не слишком велика. В таком случае, если горение лимитируется фильтрацией реакционно-способного газа, распространение фронта прекратится при выравнивании (с точностью до коэффициента) значений давления перед и за фронтом горения.

Предполагается, что к этому моменту азот перед фронтом горения практически отсутствует, а имеется только инертный газ (либо избыточное количество такого газа, например водорода, который больше не может быть поглощен порошком). При этом фронт горения подобен поршню: с одной стороны на него действует давление газообразного азота, а с другой противодействует давление образовавшегося газа.

Применим уравнение Клапейрона — Менделеева к расчету параметров задачи в момент срыва горения. Предположим, что в момент потухания давление азота за фронтом горения в порах порошка равно внешнему и равно (с точностью до коэффициента) давлению выделившихся примесных газов перед фронтом горения:

$$p = K \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}, \quad (1)$$

где $V = \Pi S(H - h)$ и $m = k_g(1 - \Pi)\rho SH$. Здесь p — давление газа в окружающей атмосфере и порах перед фронтом горения, V — свободный объем пор металлического порошка, m — масса выделившегося газа перед фронтом горения, R — газовая постоянная, T — эффективная температура газа перед фронтом горения, μ — молекулярная масса газа перед фронтом горения, k_g — отношение массы образовавшегося газа к массе прореагировавшего порошка, Π — пористость засыпки порошка, ρ — плотность металла, S — площадь сечения засыпки, H — высота засыпки, h — глубина проникновения фронта горения в засыпку, K — коэффициент. После преобразований получим

$$h = H \frac{p}{p + Kb}, \quad (2)$$

где $b = \frac{k_g}{\mu} \frac{\rho(1 - \Pi)}{\Pi} RT$ или, при наличии смеси газов, $b = \left(\sum_i \frac{k_{gi}}{\mu_i} \right) \frac{\rho(1 - \Pi)}{\Pi} RT$.

Физический смысл параметра b заключается в том, что он отражает подъем давления газа перед фронтом горения, образовавшегося при дегазации порошка титана, при сгорании единицы длины (объема) образца, отнесенной к длине (объему) несгоревшей части. При отсутствии дегазации $b = 0$, тогда $h = H$. В условие срыва фильтрационного горения (1) введен коэффициент K . Такой прием позволяет снизить погрешность модели и учесть возможное влияние диффузии примесных газов в зону горения,

а также учесть результат воздействия теплопотерь в окружающую среду на критический перепад давления в окрестности зоны горения. В выражение для параметра b можно ввести коэффициент поглощения части выделившихся газов титановым порошком перед фронтом горения. Величина Kb может быть определена экспериментально по двум-трем измерениям с использованием выражения (2).

На рис. 2 сплошной линией нанесена зависимость h/H от p_N , рассчитанная по формуле (2). Среднее значение $Kb = 0,075$ МПа определено из экспериментальных данных для рассматриваемого диапазона изменения давления азота и высоты слоя порошка. При $p_N \gtrsim 0,2$ МПа наблюдается некоторое отклонение экспериментальных данных от расчетной зависимости, что, по-видимому, объясняется особенностями кинетики процессов перед фронтом азотирования, например зависимостью количества водорода, поглощаемого титаном, от температуры и давления в порах.

Дополнительное подтверждение справедливости предложенной выше модели горения можно найти при сопоставлении представленных экспериментальных данных с данными опытов по гетерогенному горению пористых цилиндрических образцов с открытой поверхностью при наличии десорбции водорода [7]. В последнем случае горение прессованного порошка титана в азоте при $p_N \leq 0,1$ МПа осуществлялось в поверхностном режиме, а не в послойном, как в полузамкнутом пространстве кварцевого стаканчика. При горении порошка в кварцевом стаканчике согласно предложенной модели предполагается отток дегазирующегося газа в «разреженное» межпоровое пространство перед фронтом. Тем самым продолжительное время может поддерживаться достаточно большой перепад давления, при котором реализуется послойный режим фильтрационного горения. В открытых образцах это невозможно из-за «блокирования» выделяющегося газа во фронте горения спутным и встречным потоками азота, что предопределяет макродиффузионный режим поверхностного горения.

В рассмотренной выше модели предполагается отсутствие сколь-либо существенного количества азота перед фронтом экзотермической реакции азотирования, по крайней мере, к концу процесса его распространения. Это важное условие корректности модели и примени-

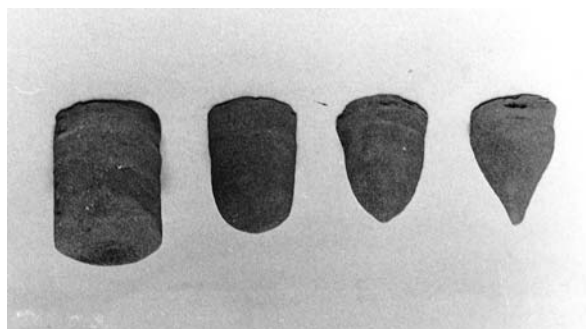


Рис. 3. Продукты горения порошка титана в смеси азота с аргоном при постоянном общем давлении 0,4 МПа и парциальных давлениях аргона $p_{Ar} = 0; 0,005; 0,008; 0,012$ МПа (слева направо)

мости полученной формулы. Экспериментальные исследования показали, что в случае, если азот, участвующий в реакции, изначально имел примеси инертного газа или порошок титана содержал легко газифицирующуюся добавку, то процесс горения протекает своеобразно. Было проведено экспериментальное исследование горения образцов, когда азот разбавлялся аргоном. При этом общее давление смеси газов в окружающей образец среде и, следовательно, в порах образца перед зажиганием оставалось равным 0,4 МПа, а парциальные давления газов варьировались. Фиксировались глубина и трансформация формы границы распространения фронта горения в зависимости от состава газовой смеси. На рис. 3 показана фотография продуктов экзотермической реакции азотирования. По мере увеличения доли аргона в газовой смеси форма фронта горения в момент потухания менялась последовательно от слегка выпуклой до сферической, параболической и конусовидной. Примечательно, что если горение начиналось в чистом азоте, а аргон добавлялся при сгорании примерно половины реагирующего порошка, то граница продукта горения оставалась практически плоской, а не конусовидной. Полученные результаты, по-видимому, объясняются тем, что до момента погасания перед зоной реакции азотирования в порах порошка остается существенная доля азота в смеси с аргоном и выделившимся при дегазации газом. В этом случае процесс горения может в значительной степени определяться как скоростью спутной горению фильтрации смеси азота с аргоном, так и скоростью диффузии азота к фронту горения из газо-

вой смеси в порах недогоревшей части образца. К выпуклому участку фронта горения, возникшему случайным или закономерным образом, осуществляется преимущественный подвод газообразного реагента из газовой смеси перед ним. Это приводит к относительному увеличению скорости распространения фронта горения на данном участке при условии, что горение лимитируется скоростью подвода газообразного реагента. В результате происходит дальнейшее искривление фронта, и в зависимости от концентрации азота в смеси к моменту потухания форма границы раздела между прореагировавшей и остальной частью засыпки приобретает более или менее вытянутый вид. Следует отметить, что подобный механизм трансформации фронта горения рассмотрен в диффузионно-тепловой теории устойчивости плоского фронта горения на примере ламинарных газовых пламен [9, 10], позже вопросы устойчивости плоского фронта горения были теоретически рассмотрены для пористых сред [11, 12]. Как уже отмечалось, если горение образца начиналось в чистом азоте, а затем в сосуд подавался аргон (по-прежнему, до значения полного давления 0,4 МПа), то граница раздела продукта реакции азотирования титана с непрореагировавшей частью образца оставалась плоской. Это подтверждает допущение вышерассмотренной модели о возможности существенного выгорания азота в порах засыпки уже в начале процесса, так как именно в этом случае исключается сколь-либо значительное влияние диффузионных процессов перед фронтом горения на его форму. Напротив, если в азоте есть примеси инертного газа или, как будет показано ниже, они появляются в самом начале горения при газификации «легколетучих» добавок в порошке титана, фиксируются признаки влияния диффузионных процессов в окрестностях фронта горения.

Проведено экспериментальное исследование горения порошка титана с легколетучей добавкой бикарбоната натрия NaHCO_3 при $p_N = 0,1$ МПа. Бикарбонат натрия является термически неустойчивой солью, разлагающейся уже при температуре 370 К с образованием воды и углекислого газа, что примерно в три раза ниже температуры дегидрирования порошка титана [3]. Согласно термодинамическим расчетам при температуре 2000 ÷ 3200 К в зоне горения и перед ней возможно наличие газообразных веществ: угарного газа, водорода, па-

ров натрия, которые не реагируют и могут препятствовать транспорту азота в зону реакции. Высота засыпки в опытах составляла 40 мм. При содержании в смеси 0,9 % NaHCO_3 глубина проникновения фронта горения и его форма практически (в рамках ошибки эксперимента) не изменялись. При увеличении содержания NaHCO_3 до 4,3 % продукт реакции приобретал форму конуса с двумя сужениями («шейками») — по числу пульсаций горения, наблюдавшихся в опытах. Однако если засыпка была двухслойной (поверх 30 мм смеси насыпался 10-миллиметровый слой порошка титана без добавки бикарбоната натрия), то граница раздела продукта горения от недогоревшей части образца оказывалась практически плоской, а не конусовидной. Трактовка этих результатов такая же, как и в случае разбавления азота аргоном до и после начала горения засыпки порошка титана. Появление примесных газов от разлагающейся соли уже после существенного выгорания азота в порах образца позволяет избежать влияния диффузионных процессов, приводящих к искривлению фронта горения. Дополнительной иллюстрацией являются результаты опытов, когда в качестве газифицирующей добавки — генератора водорода — применялась полиэтиленовая пленка в виде узкой ленточки, помещенной вертикально по всей длине засыпки титанового порошка. Температура пиролиза полиэтилена существенно ниже температуры дегидрирования порошка титана и равна ≈ 570 К. Высота засыпки 40 мм, давление азота 0,1 МПа. При соотношении масс полиэтилена и металлического порошка 1 : 290 продукт реакции вновь приобретал форму конуса, что полностью соответствует изложенным представлениям о процессе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Предложено объяснение механизма послойного горения порошка титана в азоте при наличии дегазации в полузамкнутом объеме. Показана возможность режима горения, принципиально отличного от рассмотренного ранее [7] поверхностного горения прессованных металлических порошков при десорбции водорода в азоте с открытой поверхностью образцов. При этом эксперименты проводились с образцами, имевшими практически одну и ту же пористость, частично в той же области значений давления азота, но при разных условиях газообмена с окружающей средой.

- На основе анализа модели процесса гетерогенного горения и экспериментальных данных получена формула для определения предельной глубины распространения фронта фильтрационного горения при наличии дегазации.

- Как логическое продолжение исследования изучена трансформация фронта гетерогенного горения порошка титана при наличии примеси инертного газа в азоте и при разложении конденсированных включений с образованием газообразных веществ. Разнообразие постановок опытов позволило однозначно трактовать полученные результаты.

- Результаты работы могут быть полезны при определении критерия перехода от поверхностного режима гетерогенного горения к послойному при наличии дегазации, а также при исследовании устойчивости гетерогенного горения при различных условиях газообмена с окружающей средой.

Авторы выражают признательность К. Г. Шкадинскому за обсуждение работы и полезные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е. Горение пористых образцов металлов в газообразном азоте и синтез нитридов // Отчет ИХФ АН СССР. 1971.
2. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206, № 4. С. 905–908.
3. Харатян С. Л., Агабабян Э. В., Мержанов А. Г. Исследование закономерностей горения переходных металлов в водороде // Archiv. Combust. 1985. V. 5, N 1. С. 3–33.
4. Алдушин А. П., Сеплярский Б. С., Шкадинский К. Г. К теории фильтрационного горения // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 1. С. 36–41.
5. Алдушин А. П. Фильтрационное горение металлов // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах: Сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 1988. С. 52–71.
6. Питюлин А. Н., Щербаков В. А., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. О закономерностях и механизме послойного фильтрационного горения металлов // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 4. С. 9–17.
7. Мукасьян А. С., Шугаев В. А., Кирьяков Н. В. Влияние газообразных флюидных фаз на горение металлов в азоте // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 1. С. 9–13.
8. Боровинская И. П., Вишнякова Г. А., Лорян В. Э. О механизме фазообразования при горении титана и циркония в азоте // Проблемы структурной макрокинетики. Черноголовка, 1991. С. 5–23.
9. Зельдович Я. Б. Теория горения и детонации газов. М.;Л.: АН СССР, 1944.
10. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
11. Алдушин А. П., Каспарян С. Г. Устойчивость стационарной волны гетерогенной экзотермической реакции в пористой среде // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252, № 6. С. 1404–1407.
12. Алдушин А. П., Каспарян С. Г., Шкадинский К. Г. Образование двумерной ячейистой структуры в теплодиффузионном пламени // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247, № 5. С. 1112–1115.

Поступила в редакцию 24/II 2000 г.